

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256093

(P2002-256093A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

C 0 8 J 9/00

C E S

C 0 8 J 9/00

C E S A 4 F 0 7 4

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

4 J 0 0 2

H 0 1 G 9/02

H 0 1 M 2/16

G 5 H 0 2 1

H 0 1 M 2/16

P

(C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-55460 (P2001-55460)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 山口 睦子

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルムとその製造方法とその利用

(57) 【要約】

【課題】 高い強度と均質な多孔質構造を有し、しかも、電解液との親和性にすぐれ、電池やキャパシタのためのセパレータとして好適に用いる多孔質フィルムとその製造方法を提供する。更に、そのような多孔質フィルムからなるセパレータを用いてなる電池やキャパシタを提供する。

【解決手段】 本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする多孔質フィルムが提供される。このような多孔質フィルムは、上記高分子量ポリオレフィン樹脂と上記ポリマーとを溶媒中で加熱し、混練し、得られた混練物をゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理することによって得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

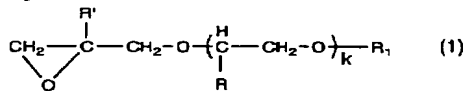
【請求項 1】高分子量ポリオレフィン樹脂 70～99.9 重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー 0.1～30 重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項 2】高分子量ポリオレフィン樹脂が重量平均分子量  $1.0 \times 10^6$  以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも 30 重量%含むものである請求項 1 に記載の多孔質フィルム。

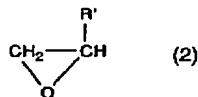
【請求項 3】ポリマーが主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテルである請求項 1 に記載の多孔質フィルム。

【請求項 4】ポリマーが下記 (1) 式の成分 1～99 モル%と (2) 式の成分 99～1 モル%とのモノマー成分からなり、繰り返し構造単位が (3) 及び (4) 式で表され、重量平均分子量が  $10^4 \sim 10^7$  の範囲内にあるポリエーテル多元共重合体である請求項 1 に記載の多孔質フィルム。

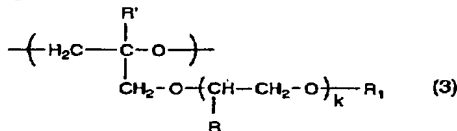
## 【化 1】



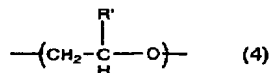
## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】



(上記において、(1) 式及び (3) 式中、R 及び R' はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R<sub>1</sub> は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 3～8 のシクロアルキル基、炭素数 6～14 のアリール基及び炭素数 7～12 のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重

(2)

合度 k は 1～12 である。(2) 及び (4) 式中、R' は水素原子又はメチル基である。)

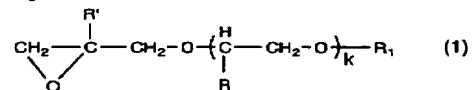
【請求項 5】高分子量ポリオレフィン樹脂 70～99.9 重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー 0.1～30 重量%とを溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 6】高分子量ポリオレフィン樹脂が重量平均分子量  $1.0 \times 10^6$  以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも 30 重量%含むものである請求項 5 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

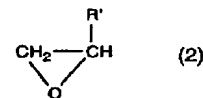
【請求項 7】ポリマーが主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテルである請求項 4 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 8】ポリマーが下記 (1) 式の成分 1～99 モル%と (2) 式の成分 99～1 モル%とのモノマー成分からなり、繰り返し構造単位が (3) 及び (4) 式で表され、重量平均分子量が  $10^4 \sim 10^7$  の範囲内にあるポリエーテル多元共重合体である請求項 4 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

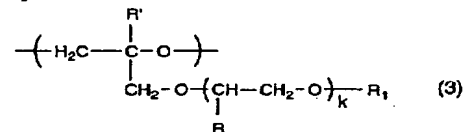
## 【化 5】



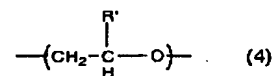
## 【化 6】



## 【化 7】



## 【化 8】



(上記において、(1) 式及び (3) 式中、R 及び R' はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R<sub>1</sub> は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～8 のアルケニル基、

炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重合度kは1～12である。(2)及び(4)式中、R'は水素原子又はメチル基である。)

【請求項9】圧延及び/又は延伸による総延伸倍率が25倍以上である請求項4に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項10】請求項1から4のいずれかに記載の多孔質フィルムからなるセパレータ。

【請求項11】請求項10に記載のセパレータを用いてなる電池。

【請求項12】請求項10に記載のセパレータを用いてなるキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池やキャパシタにおけるセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法に関し、詳しくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂と側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマーとの樹脂組成物からなり、大きい強度と均質な多孔質構造を有すると共に、特に、電解液に対する親和性にすぐれており、従って、電池やキャパシタのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法に関する。更に、本発明は、そのような多孔質フィルムをセパレータとして用いてなる電池やキャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、種々の電池が実用に供されているが、最近、電子機器のコードレス化等に対応するために、軽量で、高起電力、高エネルギーを得ることができ、しかも、自己放電が少ないリチウム電池が注目を集めている。例えば、円筒形リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートブックパソコン用として、多量に用いられており、更に、今後、電気自動車用バッテリーや燃料電池の補助電源として期待されており、同時に、更なる高容量化が求められている。

【0003】このようなリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。他方、正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄等の遷移金属の酸化物やこれら遷移金属とリチウムとの複合酸化物を挙げることができる。

【0004】一般に、このようなリチウム電池においては、上述したような正極と負極との間に、それら電極間の直接接触による短絡を防止するためにセパレータが設けられている。このようなセパレータとしては、通常、正極負極間のイオンの透過性を確保するために、多数の

微細孔を有する多孔質フィルムが用いられているが、このようなセパレータ用多孔質フィルムには、電池特性に関係して、種々の特性が要求され、なかでも、高強度であることが強く求められている。

【0005】このように、多孔質フィルムが高強度であることは、電池の組立作業性の向上や内部短絡不良率の低下に貢献し、更には、セパレータの薄膜化による容量の向上に繋がる。

【0006】このように、電池用セパレータとして用いることができる多孔質フィルムを製造する方法として、既に、特開平9-12756号公報には、超高分子量ポリエチレンを含む高分子量ポリエチレンを溶媒中で加熱、溶解して溶液とし、これよりゲル状シートを成形し、このシートを延伸し、残留溶媒を除去した後、熱処理する方法が記載されている。一般に、セパレータ用の多孔質フィルムの製造には、このように、極性の低いポリオレフィン樹脂をシートに成形し、これを高倍率に延伸することによって高強度化しようとしている。

【0007】一方、従来、例えば、リチウム電池に用いられている電解液は、リチウム塩の解離度を高めるために、極性が高く、従って、ポリオレフィン樹脂との親和性に劣る。電池の組み立てには、通常、電極とセパレータとを積層、捲回した後、この電極-セパレータ構造体に電解液を含浸させる工程を含むが、セパレータが電解液に対して親和性に劣るとき、上記構造体に電解液を含浸させるために時間を要することとなるので、電池の工業的製造の観点から、電解液に対する親和性の高いセパレータが要望されている。

【0008】また、一般に、多孔質フィルムを、例えば、電池用セパレータとして用いる場合、多孔質フィルムの保液性が低いときは、電池のサイクル寿命や長期安定性等が低下する問題がある。ここで、多孔質フィルムが電解液に対して親和性をもてば、セパレータの全面において均一にイオン透過が起こり、上記問題が改善されることに加えて、放電レートや低温特性の向上も期待できる。

【0009】更に、一般に、電解液は、低粘度溶媒と高粘度溶媒との混合物に電解質を溶解させたものからなるが、その安全性の向上のためには、高粘度高沸点溶媒を用いることが有利である。しかし、高粘度高沸点溶媒は、上述したようなポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムとの親和性に劣り、かくして、満足すべき電池特性を得ることができないところから、ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムの特性の改善が強く要望されている。

【0010】そこで、特開平11-40128号公報には、電解質溶液を保持することができる高分子物質、例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体と、強度を担うためのポリオレフィン樹脂のような結晶性樹脂との混合物を加熱、混練し、シートに成形

し、延伸して、多孔質膜とし、これに電解質溶液を含浸させ、ゲル化して、電池用セパレータ用の固体電解質を得る方法が記載されている。

【0011】このような固体電解質によれば、ポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜に上記高分子物質を組み込むことによって、電解液に対する保液性の向上は期待できるものの、ポリオレフィン樹脂のような結晶性樹脂と上記電解質溶液を保持することができる高分子物質との相溶性が悪いので、上記高分子物質を結晶性樹脂中に均一に分散させることが困難である。かくして、これらの混合物は、海島構造を形成しやすいので、樹脂中に上記高分子物質が偏在して、得られる固体電解質の特性が不均一になりやすい。また、上記方法によれば、シートを延伸する際に、樹脂中に不均一に分散している電解質と樹脂との界面において剥離が生じ、シートがその剥離面から破断するおそれもあるので、高倍率の延伸を施すことができず、かくして、延伸による高強度化や薄膜化にも限界がある。

【0012】更に、樹脂として、超高分子量ポリオレフィン樹脂を用いるときは、分子鎖の絡み合いが多くなりすぎて、得られるシートの延伸自体が困難となるので、比較的低分子量の低いポリオレフィン樹脂を用いるを得ず、この点からも、得られる多孔質フィルムの強度の向上に限界がある。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、例えば、電池やキャパシタのためのセパレータとして用いるための多孔質フィルムにおける上述した問題を解決するためになされたものであって、高い強度と均質な多孔質構造を有し、しかも、電解液との親和性にすぐれ、電池やキャパシタのためのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、このような多孔質フィルムからなるセパレータを用いてなる電池やキャパシタを提供することを目的とする。

#### 【0014】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする多孔質フィルムが提供される。

【0015】また、本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリ

シロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%とを溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒処理することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法が提供される。

【0016】更に、本発明によれば、上記多孔質フィルムからなるセパレータと、このようなセパレータを用いてなる電池やキャパシタが提供される。

#### 10 【0017】

【発明の実施の形態】本発明による多孔質フィルムは、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0018】本発明において、上記高分子量ポリオレフィン樹脂は、超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも30重量%含むことが好ましく、特に、50～100重量%の範囲で含むことが好ましい。高分子量ポリオレフィン樹脂における超高分子量ポリオレフィン樹脂の割合が30重量%よりも少ないときは、得られる多孔質フィルムが十分な強度をもたないおそれがある。

【0019】本発明において、超高分子量ポリオレフィン樹脂は、 $1.0 \times 10^6$ 以上の重量平均分子量を有する。即ち、本発明において、超高分子量ポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7$ の範囲にあり、好ましくは、 $1.5 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7$ の範囲にある。このような超高分子量ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができる。しかし、なかでも、本発明においては、特に、超高分子量ポリエチレン樹脂が好ましく用いられる。

【0020】高分子量ポリオレフィン樹脂において、超高分子量ポリオレフィン樹脂以外の高分子量ポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が、通常、 $1.0 \times 10^6$ 未満、 $1.0 \times 10^4$ 以上のものであり、好ましくは、重量平均分子量が $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ の範囲であるものである。このようなポリオレフィン樹脂としても、上述したと同じく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができるが、なかでも、高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

【0021】本発明による多孔質フィルムを上記高分子量ポリオレフィン樹脂と共に形成するポリマーは、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレ

ンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するものである。

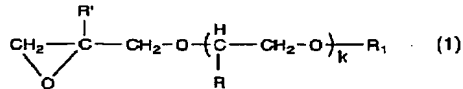
【0022】本発明によれば、このようなポリマーのなかでも、主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテル多元共重合体が好ましく用いられる。特に、主鎖にポリエチレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴエチレンオキシド構造、鎖状オリゴプロピレンオキシド構造又は鎖状オリゴエチレンプロピレンオキシド構造（特に、鎖状オリゴエチレンオキシド構造又は鎖状オリゴプロピレンオキシド構造、なかでも、前者）を有するポリエーテル多元共重合体が好ましく用いられる。

【0023】このようなポリエーテル多元共重合体は、既に、例えば、特開昭63-154736号公報、特開平9-324114号公報、特開平10-130487号公報、特開平10-176105号公報、特開平10-204172号公報等に記載されているように知られているものであるが、以下にこのようなポリエーテル多元共重合体について説明する。

【0024】本発明において好ましく用いることができるポリエーテル多元共重合体は、モノマー成分として、下記（1）式の成分1～99モル%、好ましくは、2～95モル%と（2）式の成分99～1モル%、好ましくは、98～5モル%とを用いて得られるものであって、その繰返し構造単位が（3）及び（4）式で表され、その重量平均分子量は、 $10^4 \sim 10^7$  の範囲にある。

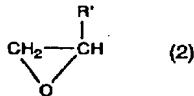
【0025】

【化9】



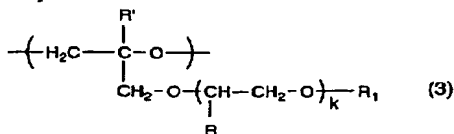
【0026】

【化10】



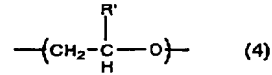
【0027】

【化11】



【0028】

【化12】



【0029】（上記において、（1）式及び（3）式中、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R<sub>1</sub>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重合度kは1～12である。（2）及び（4）式中、R'は水素原子又はメチル基である。）

本発明において用いるこのようなポリエーテル多元共重合体は、例えば、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機スズーリン酸エステル縮合物触媒系等を用いて、上記（1）式及び（2）式で表されるモノマーを、溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させることによって得られる。なかでも、得られるポリエーテル多元共重合体の重合度や性質等の点から、触媒としては、有機スズーリン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましく用いられる。

【0030】ポリエーテル多元共重合体の製造において、上記（2）式のモノマー成分が99モル%を越えるときは、ガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果として、得られる多孔質フィルムの電解液への親和性が低下する。

【0031】上記（1）式のモノマー成分において、R'は水素原子又はメチル基を示し、また、上記（1）式中のオキシアルキレン単位において、Rはそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、それぞれすべてが水素原子でもよく、すべてがメチル基でもよく、また、一部が水素原子であり、残余がメチル基でもよい。従って、このオキシアルキレン単位は、オキシエチレン単位でも、オキシプロピレン単位でもよく、また、オキシエチレンプロピレン単位でもよいが、好ましくは、オキシエチレン単位又はオキシプロピレン単位であり、特に、オキシエチレン単位である。更に、オキシアルキレン単位の重合度kは1～12が好ましい。重合度kの値が12を越えるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂の混練性が低下して、得られる多孔質フィルムの均質性が損なわれ、その結果、目的とする多孔質フィルムの電解液への良好な親和性を得ることができない。

【0032】また、本発明において用いるポリエーテル多元共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ 、好ましくは、 $10^5 \sim 5 \times 10^6$  の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が $10^4$ より小さいと、高分子量ポリオレフィン樹脂との混練時の流れ性の差が大きく、均質な多孔質フィルムを得ることができな

い。結果として、目的とする多孔質フィルムの電解液への良好な親和性を得ることができない。他方、ポリエーテル多元共重合体の分子量が  $10^7$  を越えるときは、混練時の粘度が高すぎるので、混練性が低下する。

【0033】本発明において用いるこのような多元ポリエーテル共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよいが、ランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0034】前記(1)式で表されるモノマー成分の具体例としては、例えば、ジエチレングリコールグリシジルメチルエーテル、ジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテル等を挙げることができる。本発明によれば、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。

【0035】前記(2)式で表されるモノマー成分は、具体的には、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドである。本発明によれば、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。

【0036】本発明によれば、主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー、特に、好ましくは、上述したようなポリエーテル多元共重合体は、高分子量ポリオレフィン樹脂への分散性にすぐれており、かくして、本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂と上記ポリマー、好ましくは、上記ポリエーテル多元共重合体とからなる樹脂組成物を用いて、後述する方法によって、高強度で均質な多孔質フィルムを得ることができる。

【0037】このように、高分子量ポリオレフィン樹脂、好ましくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂と共に、上述したようなポリマー、特に、ポリエーテル多元共重合体を用いることによって、得られる多孔質フィルムの強度を損なうことなく、電解液との親和性、即ち、電解液に対する濡れ性を向上させることができると共に、超高分子量ポリオレフィン樹脂との混練において、超高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖が相互に、また、超高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖と上記ポリマーの分子鎖とが高度に絡み合うために、上記ポリマーが高分子量ポリオレフィン樹脂中に偏在することなく、均一に分散され、かくして、局部的な特性の相違を生じることなく、均一な特性を有する多孔質フィルムを得ることができる。

【0038】本発明による多孔質フィルムは、前記高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と上記ポリマー0.1～30重量%の樹脂組成物からなり、好ましくは、高分子量ポリオレフィン樹脂80～99重量%と上記ポリマー1～20重量%の樹脂組成物からなる。樹脂組成物において、上記ポリマーの割合が0.1重量%よりも少ないときは、得られる多孔質フィルムにおいて、電解液に対する濡れ性の向上を得ることができない。しか

し、ポリマーの割合が30重量%よりも多いときは、高分子量ポリオレフィン樹脂との相溶性、従って、分散性が悪くなるので、得られる多孔質フィルムは、均質性に劣るのみならず、強度にも劣ることとなる。更に、得られる多孔質フィルムは、通気性が悪く、電池やキャパシタにおける実用的なセパレータとして用いることができない。

【0039】本発明による多孔質フィルムは、その望ましい特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の種々の添加剤や、また、得られるセパレータの特性を改善するために、その他の樹脂を適宜に含んでいてもよい。

【0040】本発明による多孔質フィルムは、高分子量ポリオレフィン樹脂と上記ポリマーとを溶媒中で加熱し、混練し、得られた混練物をゲル状シートに成形し、これを圧延及び／又は延伸した後、脱溶媒することによって得ることができる。

【0041】上記溶媒としては、上記高分子量ポリオレフィン樹脂をよく溶解すると共に、凝固点が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、特に、限定されるものではないが、本発明においては、凝固点が $-10^{\circ}\text{C}$ から $-45^{\circ}\text{C}$ の範囲のものが好ましく用いられる。そのような溶媒の好ましい具体例として、例えば、デカン、デカリン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式炭化水素や、凝固点がいずれに対しても、流動パラフィンのような不揮発性溶媒が好ましく、特に、凝固点が $-15^{\circ}\text{C}$ 以下であり、 $40^{\circ}\text{C}$ における動粘度が $65\text{ cSt}$ 以下の不揮発性溶媒が好ましく用いられる。

【0042】上記混練物を調製するに際して、用いる溶媒の量は、特に、限定されるものではないが、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解し、ポリマーとの混練において、適度な分子鎖の絡み合いが生じ、また、得られたシートが圧延及び／又は延伸し得るように、通常、混練物の70～95重量%の範囲が好ましい。得られたシートを圧延及び／又は延伸する際に、シートに含まれる溶媒の量が少なすぎるときは、延伸応力が高くなって、延伸自体が困難となり、他方、溶媒の量が多すぎるときは、シートが自立性に乏しく、延伸が困難となる。

【0043】本発明によれば、上記混練物は、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に加え、加熱して、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解させ、これにポリマーを加え、混練することによって得ることができ、また、高分子量ポリオレフィン樹脂とポリマーを溶媒に加え、加熱して、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解させながら、混練することによっても得ることができる。

【0044】超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解させ、また、高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖を相互に十分に絡み合わせるために、ポリオレフィン樹脂とポリマーと溶媒と

からなる混合物は、高い剪断力を作用させつつ、混練することが好ましい。従って、本発明によれば、ポリオレフィン樹脂と溶媒との溶液状混合物の混練には、通常、混合物に強い剪断力を与えることができるニーダや二軸押出機等が好ましく用いられる。

【0045】本発明においては、上記混合物の混練は、特に、限定されるものではないが、通常、115～185℃の範囲の温度で行なわれる。混練温度が低すぎるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂が溶媒中に溶解、拡散しないので、それ自体の分子鎖やポリマーの分子鎖との十分な絡み合いを形成することができず、延いては、高強度の多孔質フィルムを得ることができない。しかし、混練温度が高すぎるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂が分解し、分子量の低下が起こるので、同様に、高強度の多孔質フィルムを得ることができない。

【0046】次いで、本発明によれば、このようにして得られた高分子量ポリオレフィン樹脂とポリマーと溶媒との混練物をその溶媒の凝固点以下の温度まで冷却すると共に、ゲル状シートに成形する。ここに、本発明によれば、混練物を冷却しながら、高分子量ポリオレフィン樹脂を結晶化させると共に、ゲル状シートに成形してもよく、また、混練物をシートに成形した後、これを冷却して、ゲル状シートとすると共に、高分子量ポリオレフィン樹脂を結晶化させてもよい。このように、混練物をゲル状シートに成形するには、例えば、押出成形法によってもよく、また、簡単には、予め冷却した一對の圧延ロールや一對の金属板の間で加圧、圧延してもよい。

【0047】ゲル状シートの厚みは、特に、限定されるものではないが、通常、3～20mmの範囲が好ましい。

【0048】次いで、本発明によれば、このようにして得られたゲル状シートを所定の条件に従って、圧延し、延伸し、脱溶媒した後、熱処理（ヒートセット）して、目的とする多孔質フィルムを得る。

【0049】本発明によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂の融点をMとすると、上記ゲル状シートを（M+5）℃から（M-30）℃の範囲の温度で圧延及び／又は延伸して、延伸フィルムを得る。ここに、上記ゲル状シートの延伸は、一軸延伸でもよく、二軸延伸でもよく、また、二軸延伸は、逐次又は同時二軸延伸のいずれによってもよいが、同時二軸延伸が好ましい。

【0050】本発明において、圧延倍率及び延伸倍率は、それぞれ圧延又は延伸の処理の前後の厚み比から算出される面積倍率であり、本発明によれば、このような圧延倍率と延伸倍率の積にて総延伸倍率が定義される。

【0051】本発明によれば、総延伸倍率は大きいほど、高強度化及び薄膜化の観点から望ましく、通常、25倍以上である。上限は、通常、400倍である。

【0052】次いで、このように得られた延伸フィルムを脱溶媒処理して、多孔質フィルムとする。この脱溶媒

処理に用いる溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の易揮発性のものが好ましく用いられる。これらの溶剤は、前記混練物の調製に用いた溶媒に応じて適宜に選ばれる。

【0053】延伸フィルムを脱溶媒処理するには、例えば、延伸フィルムを上記脱溶媒処理用溶剤に浸漬し、延伸フィルム中の残留溶媒と置換した後、乾燥して、除去すればよい。

【0054】更に、本発明によれば、得られた多孔質フィルムの熱収縮を防止し、又は低減するために、熱処理（ヒートセット）する。この熱処理は、通常、多孔質フィルムの全周囲を固定して、加熱ロールに接触させたり、又は乾燥器内に放置して行なうのが好ましく、その温度は、通常、110～140℃の範囲であり、その時間は、通常、10分乃至2時間の範囲である。本発明によれば、必要に応じて、熱処理を2段で行なってもよい。

【0055】このようにして得られる本発明による多孔質フィルムは、前記ポリマー、特に、前記ポリエーテル多元共重合体が高分子量ポリオレフィン樹脂の形成する微細な三次元網状構造中に、その分子鎖に絡み合いながら、均一に分散しているためであるとみられるが、多孔質フィルムの全体にわたって電解液との親和性にすぐれている。更に、本発明による多孔質フィルムは、薄く、高強度である。

【0056】電解液は、一般に、電解質塩を適宜の有機溶媒に溶解した溶液からなり、本発明において、電解液は、特に、限定されるものではなく、要求特性や用途によって適宜に選択すればよいが、例えば、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属又は3級若しくは4級アンモニウム塩等をカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、六フッ化リン酸、過塩素酸等の無機酸又はカルボン酸、有機スルホン酸、フッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を例示することができる。

【0057】本発明においては、電解質塩は、上述したなかでも、アルカリ金属イオンをカチオン成分とし、無機酸又は有機酸、後者では、特に、トリフルオロ酢酸や有機スルホン酸をアニオン成分とする電解質塩が好ましい。そのような電解質塩として、例えば、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の過塩素酸アルカリ金属、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム等のテトラフルオロホウ酸アルカリ金属、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム等のヘキサフル

オロリン酸アルカリ金属、トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸アルカリ金属、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のトリフルオロメタンスルホン酸アルカリ金属等を挙げることができる。

【0058】また、電解液を形成する有機溶媒も、特に、限定されるものではなく、用いる電解質塩を溶解することができる、いずれでもよいが、なかでも、非水溶媒が好ましく、具体例として、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル類を挙げることができ、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0059】電解液における電解質塩の濃度は、特に、限定されるものではないが、通常、0.05～3モル/Lの範囲であり、好ましくは、0.1～2モル/Lの範囲である。

【0060】本発明によれば、多孔質フィルムの厚みは、混練物からのゲル状シートの厚みのほか、これを圧延及び／又は延伸する際の圧延及び／又は延伸倍率によって調整することができるが、本発明による多孔質フィルムを、例えば、電池用セパレータとして用いる場合には、その厚みは、通常、1～100μm、好ましくは、5～50μmの範囲であり、空孔率は、20～80%の範囲であり、通気度は、100～900秒/100mLの範囲であり、突き刺し強度は、25μm当りに3N以上、BJH法で測定した平均孔径は、0.2μm以下、好ましくは、0.01～0.05μmの範囲である。

【0061】更に、本発明による多孔質フィルムの電解液との親和性は、多孔質フィルムを電解液に浸漬した状態でフィルムの抵抗の経時変化を測定し、その抵抗値が安定するまでの時間が15秒以下、好ましくは、10秒以下である。

【0062】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、用いた樹脂の融点や、得られた多孔質フィルムの特性は、次のようにして評価した。

【0063】(超高分子量ポリエチレン樹脂の重量平均分子量)ゲル浸透クロマトグラフ(ウォーターズ社製、GPC-150C)を用い、溶媒にo-ジクロロベンゼンを、また、カラムとしてShodex-80M(昭和電工(株)製)を用いて、温度135℃で測定した。データ処理は、TRC社製データ処理システムを用いて行なった。分子量はポリスチレンを基準として算出した。

【0064】(超高分子量ポリエチレン樹脂の融点)示差走査熱量計(DSC)のオンセット温度を樹脂の融点とした。測定は10℃/分で行なった。

【0065】(多孔質フィルムの厚み)1/10000

mmシックスゲージによる測定と多孔質フィルムの断面の10000倍走査型電子顕微鏡写真に基づいて求めた。

【0066】(空孔率)多孔質フィルムの単位面積S(cm<sup>2</sup>)当たりの重量W(g)、平均厚みt(cm)及び多孔質フィルムを構成する樹脂の密度d(g/cm<sup>3</sup>)から次式にて算出した。

【0067】空孔率(%)=(1-(100W/S/t/d))×100

【0068】(多孔質フィルムの通気度)JIS P 8117に準拠して測定した。

【0069】(多孔質フィルムの突き刺し強度)カトーテック(株)製圧縮試験機KES-G5を用いて、突き刺し試験を行なった。得られた荷重変位曲線から最大荷重を読み取り、膜厚25μm当たりの突き刺し強度を求めた。針は直径1.0mm、先端の曲率半径0.5mmのものを用い、2cm/秒の速度で行なった。

【0070】(多孔質フィルムの平均孔径)(株)島津製作所製の窒素吸脱着方式の比表面積・細孔分布測定器ASAP2010を用いて、BJH法にて測定した孔径分布から平均孔径を求めた。

【0071】(多孔質フィルムの電解液に対する親和性)直径15mmの孔を有する板2枚の間に多孔質フィルムを挟み、電解液に用いられる有機溶媒であるγ-ブチロラクトンを満たした容器に浸漬して、多孔質フィルムの両面間の抵抗値を測定した。多孔質フィルムを介在させない場合の抵抗値(即ち、電解液の抵抗値)との差と測定面積との積を抵抗値として算出し、その値の変化が0.1Ω・cm<sup>2</sup>/秒以下となる時間を多孔質フィルムと電解液との親和性の尺度とした。上記時間が短いほど、多孔質フィルムは電解液に対して高い親和性を有する。

【0072】(ポリエーテル多元共重合体の分析)ポリエーテル多元共重合体のモノマー換算組成は、プロトンNMRスペクトルから求めた。

【0073】ポリエーテル多元共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定に基づき、標準ポリスチレン換算にて求めた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は、(株)島津製作所製の測定装置RID-6Aを用い、昭和電工(株)製カラム「ショウデックス」KD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、溶媒ジメチルホルムアミドを用いて60℃で行なった。

【0074】参考例1

(ポリエーテル多元共重合体の製造のための触媒の調製例)攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチルスズクロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら、250℃で20分間加熱し、留出物を留去させ、残留物として固体状の縮合物質を得た。以下においては、この



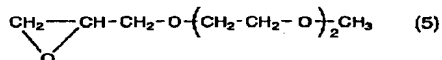
有機スズリン酸エステル縮合物質を触媒として用いた。

#### 【0075】製造例1

(ポリエーテル多元共重合体Aの製造例) 容量3Lのガラス製四つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として上記有機スズリン酸エステル縮合物質0.3gと水分10ppm以下に調整した下記式(5)

#### 【0076】

#### 【化13】



【0077】で表されるグリシジルエーテル化合物75gと溶媒n-ヘキサン2000gを仕込み、これにエチレンオキシド325gを上記グリシジルエーテル化合物の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。重合反応終了後、生成したポリマーをデカンテーションにて取り出した後、常圧下、40℃で24時間、更に、減圧下、45℃で10時間乾燥して、ポリエーテル多元共重合体A380gを得た。

【0078】このポリエーテル多元共重合体Aの重量平均分子量は $2.8 \times 10^6$ であり、プロトンNMRスペクトルによるこのポリエーテル多元共重合体Aのモノマー換算組成(モル比)は、上記グリシジルエーテル化合物(5):エチレンオキシド=5:95であった。

#### 【0079】製造例2

(ポリエーテル多元共重合体Bの製造例) 製造例1において、式(5)で表されるグリシジルエーテル化合物200gとエチレンオキシド200gを用いた以外は、製造例1と同様にして、ポリエーテル多元共重合体B385gを得た。

【0080】このポリエーテル多元共重合体Bの重量平均分子量は $2.1 \times 10^6$ であり、プロトンNMRスペクトルによるこのポリエーテル多元共重合体Bのモノマー換算組成(モル比)は、上記グリシジルエーテル化合物(5):エチレンオキシド=19:81であった。

#### 【0081】製造例3

(ポリエーテル多元共重合体Cの製造例) 製造例1において、式(5)で表されるグリシジルエーテル化合物110gとエチレンオキシド290gを用いた以外は、製造例1と同様にして、ポリエーテル多元共重合体B380gを得た。

【0082】このポリエーテル多元共重合体Cの重量平均分子量は $3.2 \times 10^6$ であり、プロトンNMRスペクトルによるこのポリエーテル多元共重合体Cのモノマー換算組成(モル比)は、上記グリシジルエーテル化合物(5):エチレンオキシド=12:88であった。

#### 【0083】実施例1

重量平均分子量 $1.1 \times 10^6$ 、融点135℃の超高分子

量ポリエチレン樹脂13.5重量部とポリエーテル多元共重合体A1.5重量部を流動パラフィン(40℃における動粘度59cst)85重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、160℃で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め-20℃に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0084】次いで、このゲル状シートを120℃の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、125℃の温度で縦横3.5×3.5倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を127℃で20分間、熱処理して、本発明による多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚み、空孔率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

#### 【0085】実施例2

実施例1において、重量平均分子量 $2.0 \times 10^6$ 、融点136℃の超高分子量ポリエチレン樹脂14.5重量部とポリエーテル多元共重合体B0.5重量部を用いると共に、130℃で20分間、熱処理を行なった以外は、実施例1と同様にして、本発明による多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚み、空孔率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

#### 【0086】実施例3

重量平均分子量 $1.2 \times 10^6$ 、融点135℃の超高分子量ポリエチレン樹脂12.0重量部とポリエーテル多元共重合体C3.0重量部を流動パラフィン85重量部に加え、スラリーとし、これを二軸押出機に仕込み、加熱し、混練りした後、ダイスから厚み5mmのシートに押出し、これを急冷して、ゲル状シートを得、これを実施例1と同じ条件で圧延、同時二軸延伸、脱溶媒した後、115℃で20分間、熱処理を行なって、本発明による多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚み、空孔率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

#### 【0087】比較例1

重量平均分子量 $1.2 \times 10^6$ 、融点135℃の超高分子量ポリエチレン樹脂15.0重量部を流動パラフィン85.0重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、160℃で1時間加熱し、混練りした。得られた混練物を予め-20℃に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0088】次いで、このゲル状シートを120℃の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、125℃の温度で縦横3.5×3.5倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を127℃で20分間、熱処理し

て、多孔質フィルムを得た。

【0089】このようにして得られた多孔質フィルムは、超高分子量ポリエチレン樹脂のみからなるので、電解液に対する親和性の低いものであった。この多孔質フィルムの厚み、空孔率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

【0090】比較例2

重量平均分子量 $2.0 \times 10^6$ 、融点 $136^\circ\text{C}$ の超高分子量ポリエチレン樹脂9.0重量部とポリエーテル多元共重合体B6.0重量部を流動パラフィン（ $40^\circ\text{C}$ における動粘度 $59\text{ cSt}$ ）85.0重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、 $160^\circ\text{C}$ で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め $20^\circ\text{C}$ に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0091】次いで、このゲル状シートを $120^\circ\text{C}$ の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、 $125^\circ\text{C}$ の温度で縦横 $3.5 \times 3.5$ 倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は7.7倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を $127^\circ\text{C}$ で20分間、熱処理して、フィルムを得た。

【0092】この比較例においては、ポリエーテル多元共重合体Bを高分子量ポリエチレン樹脂に対して30重量%を越えて用いたので、高分子量ポリエチレン樹脂に対する分散が悪く、均質な多孔質フィルムを得ることが\*

\*できなかった。このフィルムの空孔率と通気度を表1に示す。

【0093】比較例3

重量平均分子量 $2.0 \times 10^5$ 、融点 $136^\circ\text{C}$ の高密度ポリエチレン樹脂90.0重量部とポリエーテル多元共重合体A10.0重量部を二軸押出機を用いて $200^\circ\text{C}$ で混練し、ダイスから厚み0.1mmのシートに押し出した後、 $125^\circ\text{C}$ で一軸延伸した。

【0094】この比較例3においては、高分子量ポリオレフィン樹脂に代えて、高密度ポリエチレン樹脂を用い、これをポリエーテル多元共重合体Aと混練する際に溶媒を用いなかったため、得られた混練物において、上記ポリマーが数十 $\mu\text{m}$ の粗大なゲル状物としてポリエチレン樹脂中に分散しており、上記二軸押出機を用いる押出成形によって均質な多孔質フィルムを得ることができなかった。また、得られたシートに高倍率延伸を施すことができなかったため、薄くて高強度の多孔質フィルムを得ることができなかった。即ち、10倍以上の延伸を行なったとき、得られた延伸フィルムには、部分的に破断が生じていた。

【0095】破断の生じなかったフィルムの一部（厚み $55\mu\text{m}$ 、空孔率43%）について、突き刺し強度を測定したところ、2Nであった。

【0096】

【表1】

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
厚み ( $\mu\text{m}$ )	22	17	19	15	不均一	不均一
空孔率 (%)	46	43	41	43	20	—
通気度 (秒/100mL)	210	230	557	186	1000以上	—
突き刺し強度 (N)	5	6	7	6	—	—
平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.015	0.020	0.015	0.020	—	—
電解液親和性 (秒)	5	10	2	16	—	—

【0097】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂と側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマーとを溶媒中で加熱し、混練物とし、得られた混練物をゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理して、多孔質フィルムを得る。

【0098】本発明によるこのような多孔質フィルムは、薄く、強度にすぐれると共に、電解液との親和性にすぐれており、例えば、電池用セパレータ、特に、リチウムイオン電池のセパレータとして好適に用いることができる。また、キャパシタのセパレータにも好適に用いることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月14日(2002. 2. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】ポリマーが主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテルである請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

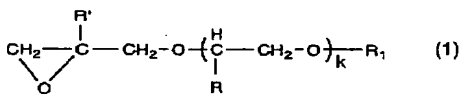
【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

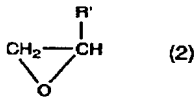
【補正内容】

【請求項8】ポリマーが下記(1)式の成分1~99モル%と(2)式の成分99~1モル%とのモノマー成分からなり、繰返し構造単位が(3)及び(4)式で表され、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内にあるポリエーテル多元共重合体である請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

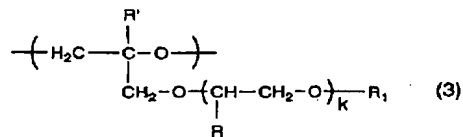
【化1】



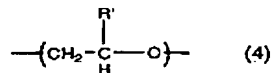
【化2】



【化3】



【化4】



(上記において、(1)式及び(3)式中、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R<sub>1</sub>は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基及び炭素数7~12のアラルキル基より選ばれた基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重合度kは1~12である。(2)及び(4)式中、R'は水素原子又はメチル基である。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】圧延及び／又は延伸による総延伸倍率が25倍以上である請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】製造例3

(ポリエーテル多元共重合体Cの製造例) 製造例1において、式(5)で表されるグリシジルエーテル化合物1.10gとエチレンオキシド290gを用いた以外は、製造例1と同様にして、ポリエーテル多元共重合体C 380gを得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード(参考)

// (C 0 8 L 23/00  
101:00)

C 0 8 L 101:00)

(C 0 8 L 23/00  
71:02)

(C 0 8 L 23/00

71:02)

H 0 1 G 9/00

3 0 1 C

(72) 発明者	山村 隆 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内	F ターム (参考)	4F074 AA16 AA33E AA45E AA76E AA90E AA96E AA98 AB01 CA02 CA03 CA06 CB47 CC02Y CC04Y CC04Z CC22X CC28Y CC29Y CC32X CC32Y DA49 4J002 BB031 BB041 BB121 BB141 BB171 BE042 BG032 BG072 CH022 CH052 CP182 CQ012 EA016 EB026 ED026 EL106 GQ00
(72) 発明者	能見 俊祐 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内		
(72) 発明者	中村 誠司 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 10 番 8 号 ダイソー株式会社内		
(72) 発明者	田淵 雅人 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 10 番 8 号 ダイソー株式会社内		5H021 BB01 BB05 BB13 CC08 EE04 EE06 EE16 HH00 HH01 HH07